

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/051893 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 255/02, 290/12, 299/00,
2/38, C08L 23/00, 33/00, C08G 81/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04145

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16927 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **CENTRE D'ETUDES SUR LE RECYCLAGE DES MATIERES PLASTIQUES (CEREMAP) S.A.** [FR/FR]; Ecomite de Mèze, Route des Salins, F-34140 Mèze (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **TORRES, Nadia** [FR/FR]; Bât. i 11 - Appt. 1107, 249, rue Adrien Proby, F-34090 Montpellier (FR). **LOUBAT,** Cédric [FR/FR]; Le Mas Vaneau, Appt. 103, 189, rue Edmond Lautard, F-34080 Montpellier (FR). **ROBIN, Jean-Jacques** [FR/FR]; 21, rue Frédéric Bazille, F-34830 Clapiers (FR). **BOUTEVIN, Bernard** [FR/FR]; "Les Terres Blanches", 1, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR).

(74) Mandataire : **GAUCHERAND, Michel**; IXAS Conseil, 15, rue Emile-Zola, F-69002 Lyon (FR).

(81) États désignés (national) : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, IL, IN, JP, KR, MA, MX, NO, PL, RU, US, VN, ZA.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COPOLYMIERS BASED ON GRAFTED OLEFINS AND METHOD FOR OBTAINING SAME

(54) Titre : COPOLYMERES A BASE D'OLEFINES GREFFES ET PROCEDE D'OBTENTION

WO 02/051893 A1

(57) **Abstract:** The invention concerns olefin-based copolymers with grafting-mediated affinity, characterised in that they consist of: i) at least a polyolefin functionalised with reactive functions of the appropriate type and in controlled number; ii) at least a monofunctional oligomer, having predetermined chain length, low polydispersity index and absolutely controlled structure, which is grafted on the functionalised polyolefin via reactive functions. Said polymers with grafting-mediated affinity are designed to be placed in intimate contact with materials of non-olefin or olefin composition with which initially the copolymers were not compatible.

(57) **Abrégé :** Copolymères à base d'olefine rendus affines par greffage, caractérisés en ce qu'ils se composent: i) d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives de type approprié et en nombre contrôlé; ii) et d'au moins un oligomère de type mono-fonctionnel, de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité et de structure absolument contrôlée, qui est greffé sur la polyoléfine fonctionnalisée par l'intermédiaire des fonctions réactives. Ces copolymères rendus affines par greffage sont destinés à être mis en contact intime avec des matériaux de composition non oléfinique ou oléfinique à l'égard desquels les copolymères n'étaient pas initialement compatibles.

COPOLYMERES A BASE D'OLEFINES GREFFES
ET PROCEDE D'OBTENTION

DOMAINE DE L'INVENTION

5

L'invention concerne des copolymères à base d'oléfine rendus affines, par greffage, à l'égard de matériaux avec lesquels ils sont mis en contact intime.

10 L'invention concerne le greffon mis en œuvre pour le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée et l'obtention du copolymère à base d'oléfine, rendu affine par greffage.

15 L'invention concerne également le mode de préparation du greffon utilisé pour le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée et l'obtention du copolymère à base d'oléfine, rendu affine par greffage.

20 L'invention concerne enfin la mise en œuvre des copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage pour leur exploitation avec ou au contact intime de matériaux de composition oléfinique et autre que oléfinique.

25 Sous l'expression "affine" est définie la capacité des copolymères selon l'invention à adhérer à des matériaux de composition oléfinique et autre que oléfinique, et par là même n'ayant aucune affinité entre eux, tels que d'autres polymères thermoplastiques, les métaux, le bois, quand
30 ledit copolymère est mis en œuvre avec l'un de ces matériaux, par exemple en extrusion, coextrusion, lamination, extrusion-couchage ou revêtement.

ETAT DE LA TECHNIQUE

35

Les polymères thermoplastiques bien connus sont généralement utilisées dans de nombreux domaines

- 2 -

d'application selon leurs caractéristiques spécifiques propres.

Toutefois, l'évolution technologique et la demande de matériaux nouveaux sont telles qu'elles repoussent les 5 limites d'application des seuls polymères et/ou copolymères spécifiques jusqu'à la création de nouveaux domaines d'exploitation, portant sur des mélanges ou des mises en contact intime, de matières polymères initialement incompatibles entre elles, mais rendues 10 compatibles entre elles par des moyens appropriés, pour ces nouveaux domaines d'exploitation.

Dès lors, la nécessité s'est imposée de pouvoir rendre exploitables entre eux ces divers polymères sous la forme, 15 par exemple, de possibles mélanges de poudre, de traitements adhérents ou d'assemblages adhérents, par la création d'une affinité réciproque : cette nécessité de rendre compatibles entre eux deux matériaux qui ne le sont pas naturellement est à l'origine de nombreux moyens de 20 compatibilisation dont l'un, en particulier, consiste en la création de fonctions réactives sur un polymère qui n'en détient pas naturellement et à greffer, sur ce polymère, par le biais des fonctions réactives créées, des composés fonctionnels, tels que monomères ou oligomères.

25 En particulier, les polymères oléfiniques thermoplastiques qui affichent d'excellentes qualités et comportements dans de nombreux domaines d'applications, tels que, par exemple, l'injection, l'extrusion, la coextrusion, l'extrusion-couchage, et qui sont utilisées industriellement dans des domaines très divers tels que, par exemple, les moyens de transport, l'espace, l'électricité, l'électrotechnique, l'électronique, la construction des équipements sportifs, les produits 30 d'hygiène et médicaux, l'alimentation, en particulier à travers les films barrières, les non tissés, doivent 35 pouvoir être souhaitablement associés à d'autres matériaux

- 3 -

5 tels que des polymères non oléfiniques (polyamide, polyesters, polycarbonates ou autres), des matériaux métalliques, du bois, ou encore recevoir eux-mêmes un revêtement filmogène, telle qu'une peinture, par exemple.

10 Or, les polymères oléfiniques thermoplastiques sont des matières non polaires qui ont une très faible affinité à l'égard des autres matériaux avec lesquels elles peuvent être mises en contact intime, en particulier à l'égard des 15 polymères de type polaire comme, par exemple, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, le polystyrène et le polychlorure de vinyle mais aussi à l'égard des autres polyoléfines, le bois, les métaux et autres.

20 15 C'est pourquoi, dans la pratique, la mise en œuvre d'un polymère oléfinique en combinaison avec un autre polymère thermoplastique, et en particulier avec ceux à caractère polaire, s'est révélé être difficile en raison :

25 20 - des hétérogénéités créées, par exemple, au sein de la matière finale quand il s'agit d'un mélange fondu manifestement hétérogène, qui se répercutent sur les performances mécaniques du produit obtenu,

30 25 - ou encore, par exemple, de la mauvaise adhésion de l'un des polymères à l'égard de l'autre quand il s'agit d'associer deux surfaces entre elles, tels que des films.

35 30 Dès lors, les travaux de recherche se sont multipliés sur les polymères oléfiniques pour leur octroyer au moins une certaine compatibilité à l'égard d'autres matériaux de composition non oléfinique ou oléfinique, que ce soit, par exemple, pour permettre l'extrusion d'un mélange de deux polymères initialement incompatibles dont l'un est une polyoléfine, ou pour pouvoir assurer l'adhésion de deux

- 4 -

surfaces polymères de compositions incompatibles obtenus par coextrusion ou associés par hot-melt et lamination, ou encore pour effectuer avec succès une extrusion-couchage, ou bien pour toute autre application envisagée.

5

De ces nombreux travaux, des voies particulièrement efficaces se sont révélées qui consistent à modifier chimiquement la structure du polymère oléfinique en le fonctionnalisant, puis à greffer, sur le polymère 10 oléfinique fonctionnalisé, des composés chimiques, tels que des monomères polymérisables à caractère polaire ou portant des fonctions réactives.

15 En première ligne, des méthodes appartenant à l'état de l'art concernent la fonctionnalisation des polymères oléfiniques. Parmi ces méthodes, deux voies se sont révélées intéressantes pour produire des polyoléfines à sites réactifs pouvant être ultérieurement greffées au moyens de composés chimiques polaires ou réactifs :

20

- l'une de ces voies consiste à modifier la structure du polymère oléfinique en le fonctionnalisant par la création, sur la molécule, des sites réactifs ou des sites à caractère polaire ;

25

- l'autre de ces voies consiste en la production d'un copolymère oléfinique statistique au moyen d'au moins deux monomères dont l'un est oléfinique, tel que l'éthylène par exemple, et l'autre possède un caractère polaire tel que l'anhydride maléique ou le méthacrylate de glycidyle.

35 Dès lors que les polyoléfines sont fonctionnalisées, elles peuvent être utilisées pour rendre compatibles des polymères ou peuvent être greffées selon un procédé approprié au moyen de greffons qui sont eux-mêmes des

- 5 -

monomères fonctionnels ayant la capacité de polymériser et/ou des oligomères fonctionnels.

Selon un premier type de greffage, le procédé consiste à 5 greffer sur une polyoléfine non fonctionnalisée un monomère fonctionnel, lui-même polymérisable. Un tel procédé est décrit dans les brevets japonais n° 70-030943 et 59-149940, dans les travaux effectués par G.H. Hu et al. (décrits dans "Reactive Modifiers for Polymers" first 10 edition, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman et al., London 1997, chapter 1, p. 1-97), dans les travaux effectués par K. MATYJASZEWSKI et al (décrits dans « GRAFT COPOLYMERS OF POLYETHYLENE BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERISATION » publiés dans « JOURNAL OF POLYMER 15 SCIENCE », pages 2440 à 2448 - 22 juin 2000), dans les travaux de Y. MIWA et al (décrits dans « LIVING RADICAL GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE TO POLYPROPYLENE ... » publiés dans « MACROMOLECULES AMERICAN CHEMICAL SOCIETY ». EASTON US Vol. 32, NR. 24, pages 8234 à 8236) où les 20 copolymères greffés utilisés pour compatibiliser les mélanges de polymères incompatibles sont obtenus en greffant le monomère sur la polyoléfine activée. Dans le présent cas, un homopolymère de propylène ou un copolymère d'éthylène-propylène peut être greffé au moyen d'anhydride 25 maléique, le polymère et/ou copolymère greffé étant destiné à entrer dans une composition polymères dont les autres constituants sont du polypropylène et un polyamide non compatibles entre eux.

30 Ce premier type de procédé utilisant le greffage d'un monomère sur une polyoléfine activée, s'il produit bien un copolymère oléfinique greffé, rendu compatible à l'égard des autres polymères initialement incompatibles, est accompagné de phénomènes secondaires incontrôlés et 35 gênants qui perturbent sérieusement la création de la compatibilité de ladite polyoléfines greffée. Parmi les

- 6 -

phénomènes secondaires incontrôlés du procédé évoqué, qui deviennent de véritables inconvénients, se manifestent :

- 5 . un taux de fonctionnalisation faible et non maîtrisé de la polyoléfine, provoquant une absence de maîtrise du nombre de greffons fonctionnels fixés par la suite sur la polyoléfine fonctionnalisée ;
- 10 . une non maîtrise de la longueur des greffons fonctionnels dont les poids moléculaires, de greffon à greffon, peuvent présenter une forte dispersité en raison de la mise en œuvre d'un monomère fonctionnel qui peut réagir, dans l'état, avec les sites actifs de la polyoléfine fonctionnalisée, ou encore qui peut réagir d'abord avec lui-même, conduisant ainsi à la formation d'homopolymère ;
- 15 . un greffage incomplet de la polyoléfine fonctionnalisée en raison du caractère très réactif du monomère qui forme préférentiellement des molécules d'homopolymères au détriment d'une réaction avec les sites réactifs (moins réactifs) de la polyoléfine fonctionnalisée ;
- 20 . la réticulation partielle de la polyoléfine fonctionnalisée incomplètement greffée par l'intermédiaire de ses sites réactifs n'ayant pas réagi avec le monomère.
- 25 . la réticulation partielle de la polyoléfine fonctionnalisée incomplètement greffée par l'intermédiaire de ses sites réactifs n'ayant pas réagi avec le monomère.

30 Selon un deuxième type de greffage, le procédé consiste à greffer un oligomère fonctionnel sur une polyoléfine fonctionnalisée. Un tel procédé est décrit, par exemple, dans le brevet n° US-5,342,886 ou dans le brevet japonais 60-233131.

35 Dans le premier document (US-5,342,886), les oligomères greffés sur les polyoléfines sont préparés par

- 7 -

polycondensation d'un monomère portant en extrémités deux fonctions réactives compatibles, la polycondensation s'effectuant par réaction chimique et non par polymérisation. Il est très difficile d'accéder, par ce mode de préparation, à des oligomères mono-fonctionnels. De plus, leur utilisation est limitée au mélange polyoléfine-polycondensat, alors qu'il serait souhaitable qu'il concerne tous types de mélanges.

10 Dans le deuxième document (JP60-233131), les oligomères greffés sur les polyoléfines fonctionnalisées sont préparés par polymérisation radicalaire mais le mode de greffage sur la polyoléfine fonctionnalisée se fait dans un milieu solvant qui peut être du xylène, du 15 monochlorobenzène, provoquant de nombreux inconvénients pendant et ultérieurement à la réaction de greffage. Ces inconvénients peuvent être, par exemple,

- l'obligation de réaliser la synthèse du copolymère greffé en plusieurs étapes ;
- l'impossibilité d'éliminer complètement le solvant après l'opération de greffage, dont la présence au sein du copolymère greffé peut provoquer des effets secondaires incontrôlés au moment de la mise en contact intime du copolymère oléfinique greffé avec un autre matériau, en particulier à l'égard d'un polymère initialement non compatible avec les polyoléfines, tels que les polyamides, les polyesters, le polycarbonate, ou autres ;
- l'impossibilité de pratiquer le greffage d'une manière continue puisque la réaction de greffage en milieu solvant doit être conduite à son terme depuis l'introduction des composants jusqu'à l'élimination du solvant, nécessitant que la réaction de greffage se produise selon des quantités précises des divers

- 8 -

composants, quantités qui ne peuvent évoluer sans dommages certains pour le copolymère greffé souhaité ;

5 - l'impossibilité de transformer le mode de greffage en milieu solvant en un procédé industriel, efficace, économique de temps, reproductible et fournissant un copolymère exempt de l'impureté que constituent les traces de solvants.

10 Selon un troisième type de greffage (EP0955317), le procédé d'obtention d'un copolymère greffé consiste à le former par réaction chimique en intercalant entre deux chaînes de polymères différentes, dont chaque extrémité 15 est pourvue d'une fonction réactive (par exemple -COOH), un agent réactif ayant également, à chacune de ses extrémités, une fonction réactive (par exemple -NH₂) qui puisse réagir chimiquement avec les fonctions réactives 20 présentes aux extrémités des deux chaînes de polymères. Mais ce procédé apparaît être destiné à la seule préparation d'un copolymère greffé très particulier.

OBJET DE L'INVENTION

25 Dès lors, l'invention se propose non seulement d'éliminer tous les inconvénients qui apparaissent à travers l'état de l'art, mais également d'apporter aux copolymères à base d'oléfines greffés, des améliorations susceptibles de les rendre particulièrement intéressants dans leurs 30 applications ultérieures avec d'autres matériaux à l'égard desquels ils sont rendus affines.

Un premier objet de l'invention est :

35 - de disposer sur la polyoléfine déjà fonctionnalisée et commerciale ou

- 9 -

- de créer sur la polyoléfine à fonctionnaliser, un nombre de sites actifs bien contrôlé, c'est-à-dire prédéterminés et en réalité obtenus.

5

Un autre objet de l'invention est de greffer, sur la polyoléfine fonctionnalisée des greffons en nombre bien contrôlé.

10 Un autre objet de l'invention est de greffer sur la polyoléfine fonctionnalisée des greffons qui sont des oligomères à longueur de chaîne prédéterminée et contrôlée, c'est-à-dire de poids moléculaire sensiblement le même pour chaque molécule parce que préparés dans des 15 conditions conduisant à un très faible indice de polydispersité moléculaire.

20 Un autre objet de l'invention est de pouvoir greffer, sur la polyoléfine activée, plusieurs oligomères de compositions différentes.

25 Un autre objet de l'invention est de mettre en œuvre des oligomères mono-fonctionnels pour le greffage des polyoléfines fonctionnalisées.

30 Un autre objet de l'invention est de produire des copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage, qui soient exempts de solvants.

35 Un autre objet de l'invention est de créer, à partir de polyoléfines fonctionnalisées, des copolymères à base d'oléfines rendus affines par greffage d'oligomères de composition et d'architecture contrôlées, réalisés en conformité à la demande de l'utilisateur potentiel.

35

Un autre objet de l'invention est de fabriquer des copolymères oléfiniques rendus affines par greffage en une

- 10 -

seule étape, dans des installations pouvant prendre une échelle industrielle, dans des temps très courts et avec une excellente continuité dans la production desdits copolymères.

5

Un ultime objet de l'invention est de fabriquer des copolymères oléfiniques rendus affines par greffage, qui ne soient pas pollués par la formation de composés provenant de réactions secondaires incontrôlées au cours 10 du greffage.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

15 Selon les divers objets de l'invention précédemment énoncés, les copolymères à base d'oléfines rendus affines par greffage éliminent les inconvénients manifestés dans l'examen de l'état de l'art et fournissent, en outre, de nombreuses et substantielles améliorations inexistantes dans les moyens décrits jusqu'à ce jour, pour rendre ces 20 copolymères oléfiniques greffés particulièrement affines à l'égard des matériaux de compositions non oléfiniques ou oléfinique avec lesquels ils sont destinés à être mis en contact intime.

25 Selon l'invention, les copolymères à base d'oléfines rendus affines, par greffage, se caractérisent en ce qu'ils se composent :

- 30 i) d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives de type approprié et en nombre contrôlé ;
- 35 ii) et d'au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne prédéterminée, de très faible polydispersité et de structure contrôlée qui est greffé par l'intermédiaire des fonctions réactives sur la polyoléfine

- 11 -

fonctionnalisée, cet oligomère étant formé à partir de monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation.

5 Selon l'invention aussi, les copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage à l'égard d'autres matériaux avec lesquels ils sont mis en contact intime, de composition non oléfinique ou oléfinique, se caractérisent en ce que :

10 i) on met en œuvre une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives ou polaires de type approprié et en nombre contrôlé ;

15 ii) on fait réagir, à la température nécessaire, les sites réactifs de la polyoléfine fonctionnalisée avec au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité, et de structure absolument contrôlée, cet oligomère étant formé à 20 partir de monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation.

Selon l'invention également, les copolymères à base 25 d'oléfine rendus affines par greffage à l'égard d'autres matériaux avec lesquels ils sont mis en contact intime, de composition non oléfinique ou oléfinique, se caractérisent en ce qu'ils sont obtenus selon le procédé consistant à :

30 i) mettre en œuvre une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives ou polaires de type approprié et en nombre contrôlé ;

35 ii) faire réagir, à la température nécessaire, les sites réactifs de la polyoléfine fonctionnalisée avec au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne

- 12 -

5 prédéterminée, de faible indice de polydispersité, et de structure absolument contrôlée, cet oligomère étant formé à partir de monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation ;

10 iii) mettre en contact intime le copolymère greffé avec le matériau de composition non oléfinique ou oléfinique par un moyen approprié.

10

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

15 Les copolymères à base d'oléfines greffés selon l'invention le sont par la réaction d'une polyoléfine fonctionnalisée avec au moins un oligomère de type mono-fonctionnel, dont le monomère est polymérisable, de longueur de chaîne moléculaire prédéterminée et contrôlée, de très faible indice de polydispersité et de structure prédéterminée, c'est-à-dire définie à l'avance et obtenue 20 telle que définie. Ces copolymères à base d'oléfines greffés sont absolument adaptés à l'exigence de chaque besoin à satisfaire et ne sont pas pollués par la présence de matières résultant habituellement de réactions secondaires non souhaitées, telles qu'elles se produisent 25 lors de la fonctionnalisation, en particulier la formation d'homopolymères, de copolymères blocs, de produits de réticulation ou autres.

30 Selon l'invention, les polyoléfines à fonctionnaliser destinées à être greffées peuvent être obtenues par l'une ou l'autre des voies de fonctionnalisation suivantes :

- fonctionnalisation par greffage direct,
- ou fonctionnalisation par copolymérisation.

35

Fonctionnalisation par greffage direct

5 Selon la première voie, qui consiste en la fonctionnalisation des polyoléfines par greffage directe, les polyoléfines à fonctionnaliser sont préférentiellement choisies dans le groupe constitué par le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le
10 polyéthylène ultra-basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène haute densité et haut poids moléculaire, le polyéthylène haute densité et ultra haut poids moléculaire, le polyéthylène moyenne densité, le polyéthylène métallocène, le polyisobutylène, le polybut-
15 1-ène, le poly-4-méthylpentène, le polyisoprène, le polybutadiène, les cyclooléfines comme par exemples cyclopentène ou norbornène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène-propylène, les copolymères d'éthylène et d'α-oléfine en C₄ à C₁₀, les copolymères de
20 propylène et d'α-oléfine en C₄ à C₁₀, des copolymères d'oléfine élastomérique comme l'éthylène-propylène-diène, les copolymères d'éthylène-propylène caoutchouc, copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, le mélange d'un copolymère avec un polymère comme par exemple
25 polypropylène/copolymère d'éthylène-propylène, polyéthylène basse densité/copolymère d'acétate de vinyle.

Selon cette première voie, les polyoléfines sont fonctionnalisées par greffage direct au moyen d'un
30 monomère approprié muni d'une double liaison -C=C-, qui apporte au moins une fonction réactive, la fonctionnalisation s'effectuant en présence d'un amorceur radicalaire ou s'effectuant sur des polyoléfines activées.

35 Dès lors, le monomère approprié, qui apporte au moins une fonction réactive est choisi dans le groupe constitué par

- 14 -

les monomères muni d'une double liaison et détenant au moins une fonction réactive par exemple de type acide, hydroxyle, anhydride, époxy, amine, oxazoline, isocyanate ou az-lactone.

5

Parmi les monomères apporteurs de la fonction réactive, peuvent être cités, à titre illustratif et non limitatif, quelques monomères les plus couramment mis en œuvre :

10 pour la fonction :

- acide : l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou tout autre acide insaturé capable de polymériser ou de copolymériser par greffage ;

15

- hydroxyle : méthacrylate d'hydroxyéthyle ou méthacrylate d'hydroxyméthyle ou méthacrylate d'hydroxypropyle ou acrylate d'hydroxyéthyle ou acrylate d'hydroxyméthyle ou acrylate d'hydroxypropyle.

- époxy : le méthacrylate de glycidyle ou l'acrylate de glycidyle ;

25

- anhydride : anhydride maléique ou anhydride itaconique ou anhydride citraconique ou anhydride tétrahydrophthalique et leurs mélanges;

- oxazoline : la vinyloxazoline ;

30

- monoisocyanate :

35

. m-isopropenyl, diméthyl benzyl isocyanate (TMI) de formule $H_2C=C(CH_3)C_6H_4-C(CH_3)_2-NCO$

. méthacryloyle isocyanate (MAI) de formule $H_2C=C(CH_3)-CONCO$

- 15 -

5 . adduit obtenu à partir d'acrylate d'hydroxyéthyle de formule $H_2C=CHCO_2(CH_2)_2-OH$ et de toluène 2,4-diisocyanate pur (TDI) de formule $H_3C-C_6H_3(NCO)_2$ ou tout autre diisocyanate

10 - az-lactone : la vinylaz-lactone dans lequel les groupements R_1 et R_2 peuvent être une chaîne alkyle fluorée ou non et R_3 un groupement vinylique ou tout autre groupement polymérisable.

15 - amine : allylamine $H_2C=CHCH_2-NH_2$

- dérivés de l'acrylamide comme N-(hydroxyméthyle) acrylamide de formule $H_2C=CH-CON-H-CH_2-OH$

20 Quand la fonctionnalisation s'effectue par greffage direct en présence d'un amorceur radicalaire, cet amorceur peut être choisi, par exemple dans le groupe constitué par les composés bisazoïques, les peroxydes, les hydroperoxydes, les peresters.

25 Mais, quand la fonctionnalisation s'effectue sur des polyoléfines activées, leur activation peut se faire par l'un des moyens connus, tels que, par exemple, ozonisation, rayonnement ultraviolet, plasma, effet CORONA ou encore irradiation par rayonnement d'électrons ou rayonnement gamma.

30 La fonctionnalisation des polyoléfines par les fonctions chimiques précédemment évoquées, qui peut se faire :

35 - soit par le greffage direct en présence d'un amorceur radicalaire ;

- soit par leur activation préalable,

- 16 -

est conduite en milieu fondu, dans un malaxeur dis continu ou continu, ou encore dans une extrudeuse monovis et préférentiellement bi-vis, munie d'une zone de dégazage, par introduction des divers composants intervenant dans la 5 fonctionnalisation de la polyoléfine.

Selon l'une ou l'autre de ces méthodes pratiquées pour la fonctionnalisation des polyoléfines, le taux de fonctionnalisation est compris dans l'intervalle allant de 10 0,1 à 60% en poids de monomère contenu dans la polyoléfine.

Fonctionnalisation par copolymérisation

15 Selon le deuxième type de fonctionnalisation, les polyoléfines à fonctionnaliser le sont par copolymérisation d'un monomère oléfinique et d'au moins un monomère porteur d'une double liaison $-C=C-$ et d'une 20 fonction réactive, dans les conditions classiques de copolymérisation.

25 Les polyoléfines fonctionnalisées et les plus couramment commercialisées sont citées à titre d'illustration non limitative. Il s'agit des copolymères :

- d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle, d'éthylène et d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et de méthacrylate de glycidyle contenant des teneurs en méthacrylate de glycidyle de 1 à 8% en poids ;
- d'éthylène et d'acrylate de butyle et de méthacrylate de glycidyle contenant 5% en poids de méthacrylate de glycidyle ;
- d'éthylène et d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et d'anhydride maléique présentant des teneurs en anhydride maléique n'excédant pas 3,5% en poids ;

- 17 -

- d'éthylène et d'acide acrylique neutralisé par des cations (surlyn) ;
- 5 - d'éthylène et d'acétate de vinyle ;
- de copolymères à blocs de type styrène-éthylène-butylène-styrène, fonctionnalisés anhydride maléique ;
- 10 la copolymérisation du monomère oléfinique et du monomère porteur de la fonction réactive pouvant se faire en présence ou non d'un comonomère de type ester acrylique.

15 Selon ce mode de fonctionnalisation, le taux de fonctionnalisation du copolymère statistique est ajustée par la teneur en comonomère(s) pouvant préférentiellement varier de 3 à 50% en poids.

20 La fonctionnalisation par copolymérisation d'un monomère oléfinique et d'un monomère porteur de la fonction réactive appropriée, s'effectue selon les procédés et au moyen des technologies mises en œuvre dans les techniques d'obtention de copolymères à base d'oléfine.

25 Dans l'une et l'autre des voies de fonctionnalisation des polyoléfines par greffage direct ou par copolymérisation, la création, dans la structure des polyoléfines, d'un nombre de sites actifs déterminé et contrôlé est important pour le caractère affine des copolymères greffés selon 30 l'invention tant la maîtrise du nombre de greffons se révèle importante lors de la mise en contact intime desdits copolymères greffés avec un matériau de composition non oléfinique ou oléfinique.

- 18 -

Préparation du greffon selon l'invention : oligomère mono-fonctionnel

Selon l'invention, l'un de ses objets est de greffer sur 5 les polyoléfines fonctionnalisées, des greffons qui sont des oligomères mono-fonctionnels, à longueur de chaîne pré-déterminée et contrôlée par un indice de polydispersité moléculaire très faible, ces oligomères étant formés à partir de monomère(s) polymérisable(s) et par une voie 10 autre que la polycondensation.

Le choix de l'oligomère mono-fonctionnel pour le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée résulte de ce fait constaté que la mise en œuvre d'un oligomère multi-fonctionnel pour ledit greffage, produit sensiblement les 15 mêmes effets que la mise en œuvre d'un monomère fonctionnel polymérisable. Apparaissent, en effet, lors de l'opération de greffage de la polyoléfine fonctionnalisée, des phénomènes secondaires incontrôlés et particulièrement 20 gênants, qui perturbent fortement la création du caractère affine de la polyoléfine fonctionnalisée et greffée, c'est-à-dire du copolymère oléfinique greffé selon l'invention, à l'égard d'autres matériaux non compatibles de composition non oléfinique ou oléfinique.

25 Parmi les phénomènes secondaires constatés et non maîtrisables, qui sont de véritables inconvénients, apparaissent les risques de réticulation des chaînes de polyoléfines entre elles par l'intermédiaire des 30 oligomères multifonctionnels, réticulation qui provoque la création d'un réseau entraînant l'infusibilité de la matière réticulée et son insolubilité.

Ainsi, le greffon mis en œuvre selon l'invention pour 35 l'obtention d'un copolymère à base d'oléfine greffé, rendu affine à l'égard de matériaux non oléfiniques ou oléfiniques, est un oligomère mono-fonctionnel :

- 19 -

- à longueur de chaîne prédéterminée,
- à très faible polydispersité,
- à structure bien définie.

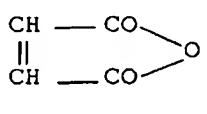
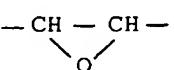
5

Cet oligomère mono-fonctionnel selon l'invention comporte une fonction réactive qui doit être compatible avec la fonction réactive de la polyoléfine fonctionnalisée.

10 Cette compatibilité entre les fonctions réactives de la polyoléfine fonctionnalisée et de l'oligomère mono-fonctionnel à greffer est acquise dès lors que la correspondance des fonctions réactives sur l'un et l'autre des porteurs concernés est en conformité avec la liste
15 dressée dans le tableau I.

- 20 -

Tableau I des fonctions compatibles présentes simultanément

sur la polyoléfine fonctionnalisée	sur l'oligomère mono-fonctionnel mis en œuvre pour le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée
acide : -COOH (1)	hydroxyle (2) ou époxy ou oxazoline ou amine (4) ou isocyanate (3)
anhydride : par exemple maléique	 hydroxyle (2) ou amine (4)
hydroxyle : -OH (2)	acide (1) ou anhydride ou isocyanate (3) ou az-lactone $R_1R_2C-CO-O-CR_3 = N \quad (5)$
époxy	 acide (1) ou hydroxyle (2) ou amine (4)
oxazoline	acide (1) ou anhydride
isocyanate -NCO (3)	Hydroxyle (2) ou amine (4) ou acide (1)
amine NH ₂ (4)	Hydroxyle (2) ou anhydride ou isocyanate (3) ou az-lactone (5)
Az-lactone (5)	Hydroxyle (2) ou amine (4)

(1) -COOH : mono, di ou triacide

5 (2) -OH : mono, di ou trihydroxyle

(3) -NCO : mono

(4) -NH₂ : primaire ou secondaire(5) az-lactone : la vinyl az-lactone dans lequel les groupements R₁ et R₂ peuvent être une chaîne alkyle10 fluorée ou non et R₃ un groupement vinylique ou tout autre groupement polymérisable.

L'oligomère mono-fonctionnel selon l'invention est préférentiellement d'origine structurelle acrylique, 15 méthacrylique, vinylique, styrénique, diénique, chaque

- 21 -

structure énoncée comportant l'une des fonctions réactive compatible avec la fonction réactive de la polyoléfine fonctionnalisée et réalisée à partir de monomères polymérisables issus de ces familles structurelles.

5

L'oligomère mono-fonctionnel selon l'invention constituant le greffon destiné au greffage d'une polyoléfine fonctionnalisée pour créer un copolymère affine greffé à base de polyoléfine, comportant simultanément les trois 10 caractéristiques précédemment évoquées, c'est-à-dire :

- 15 - avoir une longueur de chaîne prédéterminée et contrôlée ;
- manifester une très faible polydispersité ;
- détenir une structure bien définie ;

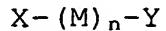
peut être obtenu avec ces trois caractéristiques simultanées par l'un ou l'autre des procédés sélectionnés parmi ceux utilisant une méthode :

20

- de télomérisation redox ou radicalaire,
- ou de polymérisation radicalaire contrôlée.

25 Selon la méthode de télomérisation, un monomère polymérisable M, comportant une fonction compatible avec les sites réactifs de la polyoléfine fonctionnalisée, est traité au moyen d'un agent de transfert XY (appelé télogène). La réaction entre monomère et agent de transfert conduit à un télomère du type :

30



Les degrés de polymérisation des télomères obtenus sont faibles, en général inférieurs à 100, et maîtrisables.

35

D'après une première voie, la télomérisation peut s'effectuer par catalyse redox, amorcée par des métaux de transition notamment ou leurs sels, tels que ceux du fer ou du cuivre $FeCl_3$ /benzoïne ou $CuCl_2$.

- 22 -

D'après une autre voie, la télomérisation peut avoir un caractère radicalaire, la réaction entre le monomère et l'agent de transfert étant amorcée par des radicaux libres 5 résultant d'une décomposition thermique ou photo-chimique.

Cette deuxième voie de télomérisation radicalaire est préférentiellement mise en œuvre selon l'invention car elle permet, contrairement à la télomérisation par 10 catalyse redox, d'obtenir un télomère mono-fonctionnel très facilement purifié parce que exempt de composés métalliques.

Une illustration non limitative de ces méthodes peut être 15 donnée par la citation de quelques cas de préparation d'oligomères mono-fonctionnels par la voie de la télomérisation radicalaire.

Ainsi, un télomère acrylique ou méthacrylique mono- 20 fonctionnel à fonction acide peut être obtenu par télomérisation radicalaire de l'acrylate de butyle ou du méthacrylate de méthyle par l'acide thioglycolique amorcée par le 2,2' azo bis iso butyronitrile (AIBN) et un télomère acrylique ou méthacrylique mono-fonctionnel à 25 fonction alcool peut être obtenu par télomérisation radicalaire de l'acrylate de butyle ou du méthacrylate de méthyle par le mercapto-éthanol amorcée par l'AIBN.

De même, un télomère styrénique mono-fonctionnel à 30 fonction acide peut être obtenu par télomérisation radicalaire du styrène par l'acide trifluoroacétique amorcée par l'AIBN.

De même, un télomère vinylique mono-fonctionnel à fonction 35 acide peut être obtenu par télomérisation radicalaire de l'acétate de vinyle par l'acide trifluoroacétique amorcée par l'AIBN et un télomère vinylique mono-fonctionnel à

- 23 -

fonction alcool peut être obtenu par télomérisation radicalaire (TR) de l'acétate de vinyle par le trichloro-éthanol amorcée par l'AIBN.

5 De la même manière, un télomère diénique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu par télomérisation radicalaire du butadiène par l'acide trifluoroacétique amorcée par l'AIBN.

10 L'oligomère mono-fonctionnel obtenu par télomérisation en particulier radicalaire a une masse molaire comprise entre 200 g/mole et 10.000 g/mole, déterminée par le rapport en concentration $[\text{télogène}]/[\text{monomère fonctionnel}]$, avec un indice de polydispersité qui est donné par le rapport
15 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ où $\overline{M_w}$ est la masse moléculaire moyenne en poids et $\overline{M_n}$ est la masse moléculaire moyenne en nombre, compris entre 1,5 et 2, mais toujours inférieur à 2 et préférentiellement compris entre 1,4 et 1,6.

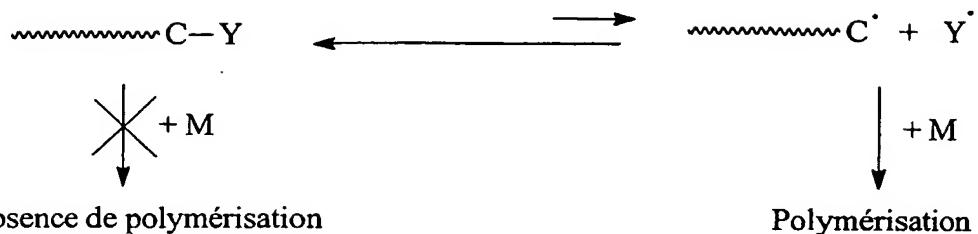
20 Selon la méthode de polymérisation radicalaire contrôlée, il est également possible d'obtenir un oligomère mono-fonctionnel possédant les trois caractéristiques recherchées dans le cadre de l'invention et précédemment évoquées, dont, en particulier, la troisième qui est
25 l'obtention d'un oligomère mono-fonctionnel à structure bien définie.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet, en effet, une maîtrise très précise de la polymérisation radicalaire
30 car reposant sur la formation d'espèces actives radicalaires à partir de composés présentant des liaisons covalentes.

La polymérisation radicalaire contrôlée, qui permet la formation de l'oligomère mono-fonctionnel, répond à l'image réactionnelle suivante :

- 24 -

Activation rapide et réversible



5 dans laquelle M est le monomère polymérisable monofonctionnel, C est le composé présentant des liaisons covalentes et Y est un composé formant une liaison thermoréversible avec la chaîne en croissance.

10 Parmi les diverses méthodes connues de la polymérisation radicalaire contrôlée, certaines sont plus particulièrement retenues pour leur capacité à produire des oligomères mono-fonctionnels possédant les trois caractéristiques recherchées dans le cadre de l'invention dont, en particulier, une structure parfaitement contrôlée.

15 Les diverses méthodes préférentiellement retenues dans le
cadre de l'invention constituent les trois groupes ci-
après énoncés pour lesquels une illustration non
limitative est donnée par la citation de quelques cas de
20 préparation d'oligomères mono-fonctionnels à fonction
acide.

Premier groupe

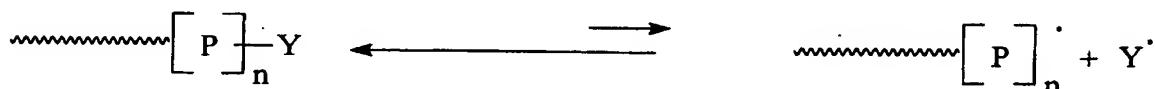
25 - Méthode dite SFRP ou "Stable Free Radical Polymerization" [Cf. - M.K. Georges, P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules*, 26, 2987-2988 (1993)]

30

- 25 -

- Méthode dite INIFERTER ou "Initiation Transfer Terminator" [Cf. - Otsu et al., Macromolecules, 19, 2087 (1989)]

5 Ces deux méthodes sont basées sur une rupture homolytique et réversible d'une liaison covalente faible à température suffisamment élevée.



10

Equilibre spontané entre des espèces covalentes et des espèces en croissance

15 Dans le cas du procédé SFRP, on emploie un système à base de radicaux nitroxyles alors que le procédé INIFERTER fait intervenir des disulfures de thiuram.

20 Ainsi, un oligomère acrylique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode SFRP par la polymérisation radicalaire de l'acrylate de butyle amorcée par l'acide azo bis cyanopentanoïque (ACPA) et contrôlée par le N-tertiobutyl-diéthylphosphono -2,2- diméthyl propyl nitroxyl (DEPN).

25 De même, un oligomère diénique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode SFRP par polymérisation radicalaire du butadiène amorcée par l'acide azo bis cyanopentanoïque (ACPA) et contrôlée par le 2,2,6,6 tétraméthyl -1- pipéridinyloxy (TEMPO).

30

De même, un oligomère styrénique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode SFRP par polymérisation radicalaire contrôlée du styrène amorcée par l'acide azo bis cyanopentanoïque (ACPA) et contrôlée par le 2,2,6,6 tétraméthyl -1- pipéridinyloxy (TEMPO).

5 De manière équivalente, un oligomère méthacrylique monofonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode INIFERTER par polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle (MMA) amorcée par l'acide 4-diéthylcarbamoyl sulfonyl méthylbenzoïque.

De même, un oligomère styrénique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode INIFERTER par polymérisation radicalaire contrôlée du styrène amorcée par l'acide 4-diéthylcarbamoyl sulfonyl méthylbenzoïque.

15

Deuxième groupe

- Méthode ATRP ou "Atom Transfer Radical Polymerization" [Cf. - K. Matyjaszewski, PCT WO96/30421]

20

Cette méthode peut être considérée comme une extension de la réaction de télomérisation par catalyse redox à un processus de polymérisation.



Equilibre catalysé entre des espèces covalentes et des espèces en croissance

30 Ce procédé fait intervenir un processus redox mono-électrique (Couple Mt^n/Mt^{n+1}) où l'atome d'halogène est transféré de l'espèce oxydée $Mt^{n+1}X^2$ sur la chaîne en croissance.

35 Ainsi, un oligomère acrylique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode ATRP par

- 27 -

polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle amorcée par l'acide α -bromobutyrique.

De même, un oligomère méthacrylique mono-fonctionnel à 5 fonction acide peut être obtenu selon la méthode ATRP par polymérisation radicalaire contrôlée de méthacrylate de méthyle amorcée par l'acide α -bromobutyrique.

10 Troisième groupe

- Méthode RAFT ou "Reversible Addition Fragmentation Transfer" [Cf. - G. Moad, E. Rizzardo, PCT WO96/30421]

15 - Méthode MADIX [Cf. - P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard, D. Michelet, PCT WO98/58974].

20 Ces deux méthodes sont basées sur une terminaison réversible créée par transfert dégénératif d'un atome ou groupe d'atomes.



25 *Processus de transfert d'atome ou de groupe d'atomes dégénératif*

30 Dans le cas du procédé RAFT, les groupements d'atomes utilisés sont des macro amorceurs vinyliques ou bien des dithioesters, alors que le procédé MADIX fait intervenir des xanthates.

Ainsi, un oligomère acrylique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode RAFT par polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle par l'acide 4-cyanopentanéique dithiobenzoate amorcée par 2,2' azo bis isobutyronitrile (AIBN).

De même, un oligomère vinylique mono-fonctionnel à fonction acide peut être obtenu selon la méthode MADIX par polymérisation radicalaire contrôlée de l'acétate de 5 vinyle utilisant comme précurseur l' α (0-éthylxantyl) propionate de tertiobutyle suivie, lorsque la polymérisation est achevée, d'une hydrolyse sélective du groupement tertiobutyle.

10 L'oligomère mono-fonctionnel obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée a une masse molaire comprise entre 200 g/mole et 100.000 g/mole, avec un indice de polydispersité M_w/M_n compris entre 1,1 et 1,4.

15 Les moyens de contrôle utilisés pour la vérification des caractéristiques des oligomères mono-fonctionnels entrant dans le cadre de l'invention, qu'ils soient obtenus par télomérisation radicalaire ou polymérisation radicalaire catalyse redox, ou par polymérisation radicalaire 20 contrôlée par l'une ou l'autre des méthodes évoquées, sont la perméation de gel (GPC), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la viscosimétrie ou la diffusion de la lumière.

25 Dès lors que la polyoléfine est fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives ou polaires, de type approprié et en nombre contrôlée, et que l'oligomère mono-fonctionnel destiné au greffage de la polyoléfine fonctionnalisée comporte une fonction réactive compatible avec la fonction 30 réactive de la polyoléfine fonctionnalisée, et est obtenue en conformité avec les critères de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité et de structure absolument contrôlée, les copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage selon l'invention 35 peuvent être obtenus par réaction d'au moins un oligomère mono-fonctionnel selon l'invention avec la polyoléfine fonctionnalisée.

- 29 -

La synthèse des copolymères greffés selon l'invention, à base d'oléfine, rendus affines par greffage d'au moins un oligomère mono-fonctionnel sur une polyoléfine fonctionnalisée peut être réalisée, en milieu fondu :

- en discontinu dans un malaxeur ou tout autre dispositif approprié, à une température qui peut être comprise entre 80°C et 300°C, par introduction des divers composants participant au greffage de la polyoléfine fonctionnalisée ;
- ou en continu, dans une extrudeuse monovis ou bi-vis corotative, comportant une zone de dégazage, à une température comprise entre 80°C et 300°C et un temps de séjour moyen compris entre 60 et 3600 secondes avec un débit matière en kg/h et une vitesse de rotation des vis en tours/minuttes adaptés à chaque cas d'espèce, ces paramètres étant étroitement liés au type de machine utilisée.

A la sortie du malaxeur ou de l'extrudeuse, les copolymères greffés à base d'oléfine, rendus affines par greffage, sont broyés en granulés pour être stockés avant utilisation.

Toutefois, il est possible que la synthèse des copolymères greffés selon l'invention, rendus affines par greffage d'au moins un oligomère mono-fonctionnel sur une polyoléfine fonctionnalisée englobe la fonctionnalisation de ladite polyoléfine dans un procédé continu d'obtention desdits copolymères greffés.

35

Selon l'invention, le procédé d'obtention en continu de copolymère à base d'oléfine, rendus affines par greffage à

- 30 -

l'égard d'autres matériaux de composition oléfinique ou non oléfinique avec lesquels ils sont mis en contact intime, se caractérisent en ce qu'ils sont produits en milieu fondu dans un malaxeur approprié, telle qu'une 5 extrudeuse bi-vis par exemple, selon les étapes comportant :

- dans une première zone du malaxeur, la 10 fonctionnalisation par greffage de la polyoléfine, activée préalablement ou non activée, mais en présence d'un activateur radicalaire, par introduction dans la masse fondu du monomère fonctionnel à greffer en quantité appropriée pour créer sur la polyoléfine un 15 nombre contrôlé de fonctions réactives ;
- dans une autre zone du malaxeur, le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée par l'introduction dans la masse fondu d'au moins un oligomère mono-fonctionnel 20 de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité et de structure absolument contrôlée, dont la fonction réactive est compatible avec celles de la polyoléfine fonctionnalisée et en 25 quantité telle que les fonctions réactives de la polyoléfine fonctionnalisée soient greffées ;
- la température du réacteur étant comprise entre 80 et 300 °C ;
- le temps de séjour des composants intervenant dans les 30 étapes a) et b) étant compris entre 1 et 6 minutes ;

les copolymères, à la sortie du malaxeur, se présentant sous la forme de granulés, ou de poudres après broyage, 35 éventuellement cryogénique.

- 31 -

Les copolymères à base d'oléfine, greffés selon l'invention, obtenus selon le procédé continu et rendus affines par ledit greffage à l'égard de matériaux de composition non oléfinique ou oléfinique peuvent être, par 5 la suite, mis en œuvre par extrusion de mélange, coextrusion, extrusion-couchage, couchage lamination ou autres moyens connus.

10 L'invention sera mieux comprise grâce aux exemples illustratifs, dénués de caractère limitatif.

15 **Exemple 1 : Fonctionnalisation par greffage époxy du polyéthylène haute densité (PEhd), préalablement activé par l'ozone, par du méthacrylate de glycidyle (GMA)**

L'activation du PEhd qui se présente indifféremment et classiquement sous forme de poudre, de pellets ou de copeaux, et qui est commercialisé par DSM sous la 20 référence Stamylan HD 6621, a été réalisée dans un réacteur à lit fluidisé par un mélange air/ozone. Le générateur d'ozone était un ozoniseur de laboratoire fabriqué par Trailigaz sous la référence "minibloc 76". Après un temps d'ozonisation de 40 minutes sous un débit 25 air/ozone de 1500 l/h, une consommation de 18 kg/h d'ozone, une puissance du générateur d'ozone de 240 W/h, à température ambiante, le milieu réactionnel a été placé sous courant d'air pour éliminer l'ozone résiduel.

30 Avant que s'effectue le greffage proprement dit, le PEhd ozonisé et le GMA monomère à greffer (3% en masse) ont été préalablement mélangés, puis ont été placés dans une étuve à 55°C pendant 5 heures. Le greffage en masse est effectué dans une extrudeuse bivis corotatives interpénétrées avec 35 un rapport longueur sur diamètre L/D=36 et munie d'une zone de dégazage. L'extrusion a été réalisée à 180°C avec une vitesse de rotation de 150 trs/min, un débit de

- 32 -

5,5 kg/h, un temps de séjour moyen de l'ordre de 100 secondes. La détermination du taux de greffage a été effectuée de la manière suivante : le polymère fonctionnalisé a été purifié par mise en solution dans le 5 xylène à reflux pendant une heure et précipité dans l'acétone à température ambiante. Après séchage, le taux de greffage moyen déterminé par infrarouge à transformé de Fourier était de 2,30% en masse.

10 **Exemple 2 : Fonctionnalisation époxy du polyéthylène haute densité (PEhd) par du méthacrylate de glycidyle (GMA) en utilisant un amorceur moléculaire**

15 Le PEhd sous forme de granulés, commercialisé par DSM sous la référence Stamylan HD 6621, le méthacrylate de glycidyle (GMA) (3% en masse) et le peroxyde de cumyle tertio-butyle (0.4% en masse), utilisé comme amorceur moléculaire ont été introduits simultanément dans la 20 trémie d'une extrudeuse bivis corotatives interpénérées avec un rapport longueur sur diamètre L/D=36, munie d'une zone de dégazage. L'extrusion a été réalisée à 180°C avec une vitesse de rotation des vis fixée à 150 trs/min, un débit de 5.5 kg/h, un temps de séjour moyen de l'ordre de 100 secondes. La détermination du taux de greffage a été 25 réalisée de la manière suivante : le polymère fonctionnalisé était purifié par mise en solution dans le xylène à reflux pendant une heure et précipité dans l'acétone à température ambiante. Après séchage, le taux de greffage moyen déterminé par infrarouge à transformé de 30 Fourier était de 1.20% en masse.

Exemple 3 : Synthèse d'oligomères monofonctionnels de masse 10 000 g/mole par télomérisation radicalaire

35 Un oligomère du méthacrylate de méthyle (MMA) monofonctionnel est préparé par télomérisation radicalaire amorcée par des radicaux libres issus de la décomposition

- 33 -

thermique d'un amorceur. Ont été utilisés comme agent de transfert, l'acide thioglycolique et, comme amorceur radicalaire, le 2,2' azo bis butyronitryle (AIBN). Dans un ballon muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, 5 on a introduit le MMA (40 g, 0.4 mole), l'acide thioglycolique (0.55 g, 6.10-3 mole) et l'AIBN (0.64 g, 4.10-3 mole). La réaction a été réalisée dans l'acétonitrile à 70°C pendant 10 heures. Le produit de la réaction a été isolé par évaporation sous vide poussé du 10 milieu réactionnel. En vue d'analyses ultérieures ou d'une purification extrême du produit, celui-ci a été traité de la manière suivante : le produit visqueux obtenu a été dilué dans une faible quantité de THF (abréviation à remplacer) puis finalement purifié par précipitation dans 15 du pentane, filtré et séché sous vide poussé. Les oligomères monofonctionnels du MMA ont été caractérisés par RMN du proton et par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide d'étalons isomoléculaires de polyméthacrylate de méthyle. L'oligomère monofonctionnel 20 (fonction acide) ainsi préparé présentait une masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 10 000 g/mole.

25 **Exemple 4 : Synthèse d'oligomères monofonctionnels de masse 40 000 g/mole par polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)**

30 Un oligomère méthacrylique mono-fonctionnel a été préparé par ATRP du méthacrylate de méthyle. Dans un ballon Schlenk, on a introduit comme initiateur l'acide α -bromobutyrique (0.042 g, 25 10-5 mole), le méthacrylate de méthyle (MMA) (10 g, 0.1 moles), le dibromotriphosphite de nickel $[NiBr_2(PPh_3)_2]$ (0.24 g, 5 10-4 mole) dans le 35 toluène. La solution a été dégazée par bullage d'azote pendant 15 minutes. Par la suite, 3 cycles « Pump - Freeze - Thaw » ont été effectués afin d'éliminer l'oxygène. Le

- 34 -

ballon a été ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté à 85°C pendant 24 heures. Le solvant a été éliminé par évaporation sous vide. Le produit visqueux obtenu a alors été dilué dans une faible quantité de THF 5 (abréviation à remplacer) puis finalement purifié par précipitation dans du pentane, filtré et séché sous vide poussé. L'oligomère mono-fonctionnel du MMA a été caractérisé par RMN du proton et par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide d'étalons isomoléculaires de 10 PMMA. L'oligomère monofonctionnel (fonction acide) ainsi préparé présentait une masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 40 000 g/mole.

15 **Exemple 5 : Synthèse de copolymères greffés par greffage d'oligomères monofonctionnels préparés dans l'exemple 3 sur une polyoléfine fonctionnalisée commerciale**

On a introduit dans un malaxeur discontinu de type Rhéomix 600 de chez Haake, 5 g d' oligomère du méthacrylate de 20 méthyle monofonctionnel acide ($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{S-} (\text{MMA})_{100} - \text{H}$) de poids (M_n) = 10 000 g/mole, préparé dans l'exemple 3) et 45 g de copolymère d'éthylène méthacrylate de glycidyle (Lotader AX8840) commercialisé par Atochem, ayant les caractéristiques suivantes :

25

- composition : 92 % en poids d'éthylène et 8 % en poids de méthacrylate de glycidyle
- poids moléculaire moyen $M_n \approx 20 000$ g/mole
- indice de fluidité (MFI à 190°C, 2.16 kg, selon la 30 norme ASTM D1238) ≈ 5 g/10 min

35 L'oligomère monofonctionnel et le copolymère commercial ont été malaxés à 160°C et à 64 trs/min. L'évolution de la réaction de greffage a été observée par la variation du couple résistant exercé par la matière sur les pales du malaxeur. La réaction a été stoppée quand une stabilisation du couple a été observée. Après réaction, le

- 35 -

copolymère greffé de type PE-g-PMMA a été broyé pour être ensuite utilisé comme compatibilisants ou adhésifs.

5 **Exemple 6 : Synthèse de copolymères greffés en une étape d'extrusion réactive : fonctionnalisation de la polyoléfine suivi du greffage de l'oligomère monofonctionnel préparé dans l'exemple 3**

10 L'obtention de copolymères greffés a été réalisée en continu dans une extrudeuse bivis corotatives interpenetrées avec un rapport longueur sur diamètre L/D=36.

15 Dans la première partie de l'extrudeuse, le polymère oléfinique a été fonctionnalisé. Pour ce faire, du PEhd commercialisé par DSM et sous la référence Stamylan HD 6621, du GMA (3% en masse) et du peroxyde de cumyle tertio-butyle (0.4% en masse) ont été introduits
20 simultanément dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse. Cette fonctionnalisation de la polyoléfine a été réalisée à 180°C sur les premiers 18D de l'extrudeuse. Dans la seconde partie de l'extrudeuse (18D), l'oligomère monofonctionnel de masse 10 000 g/mole (préparé dans
25 l'exemple 3) est introduit à raison de 10% en masse (par rapport à la masse de polymère) directement dans le fourreau de l'extrudeuse par un gaveur latéral. L'extrusion a été réalisée à 180°C avec une vitesse de rotation de vis fixée à 100 trs/min et un temps de séjour
30 moyen de l'ordre de 200-300 secondes. A la sortie de l'extrudeuse, les joncs produits ont été refroidis dans l'eau avant d'être granulés et utilisés comme compatibilisants ou adhésifs.

REVENDICATIONS

1. Copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage, caractérisés en ce qu'ils se composent :
 - i) d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives de type approprié et en nombre contrôlé ;
 - 10 ii) et d'au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité et de structure absolument contrôlée, qui est greffé sur la polyoléfine fonctionnalisée par l'intermédiaire des fonctions réactives, cet oligomère étant formé à partir de monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation.
- 20 2. Copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage à l'égard d'autres matériaux avec lesquels ils sont mis en contact intime, de composition non oléfinique ou oléfinique, caractérisés en ce que :
 - i) on met en œuvre une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives ou polaires de type approprié et en nombre contrôlé ;
 - 25 ii) on fait réagir, à la température nécessaire, les sites réactifs de la polyoléfine fonctionnalisée avec au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité, et de structure absolument contrôlée, cet oligomère étant formé à partir de

- 37 -

monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation.

3. Copolymères à base d'oléfine rendus affines par greffage à l'égard d'autres matériaux avec lesquels ils sont mis en contact intime de composition non oléfinique ou oléfinique, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus selon le procédé consistant à :

10 i) mettre en œuvre une polyoléfine fonctionnalisée au moyen de fonctions réactives ou polaires de type approprié et en nombre contrôlé ;

15 ii) faire réagir, à la température nécessaire, les sites réactifs de la polyoléfine fonctionnalisée avec au moins un oligomère de type monofonctionnel, de longueur de chaîne préterminée, de faible indice de polydispersité, et de structure absolument contrôlée, cet oligomère étant formé à partir de 20 monomère(s) polymérisable(s) et par une voie autre que la polycondensation;

25 iii) mettre en contact intime le copolymère greffé avec le matériau de composition non oléfinique ou oléfinique par un moyen approprié.

4. Copolymères à base d'oléfine selon les revendications 1 ou 2 ou 3, caractérisés en ce que la polyoléfine fonctionnalisée l'est par greffage direct au moyen d'un monomère approprié muni d'une double liaison 30 $-C=C-$ et d'une fonction réactive.

5. Copolymères à base d'oléfine selon les revendications 1 ou 2 ou 3 ou 4, caractérisés en ce que la polyoléfine fonctionnalisée l'est après activation préalable ou en présence d'un amorceur radicalaire.

- 38 -

6. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 5, caractérisés en ce que l'activation préalable de la polyoléfine fonctionnalisée s'effectue par l'un des moyens appartenant au groupe constitué par
5 ozonisation, rayonnement ultraviolet, plasma, effet CORONA ou encore irradiation par rayonnement d'électrons ou rayonnement gamma.
7. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 5, caractérisés en ce que l'amorceur radicalaire est
10 choisi dans le groupe constitué par les composés bisazoïques, les peroxydes, les hydroperoxydes, les peresters.
8. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des revendications 1 ou 2 ou 3 ou 4 à 7, caractérisés en
15 ce que le taux de fonctionnalisation de la polyoléfine fonctionnalisée est compris entre 0,1 et 60 en poids de monomère contenu dans la polyoléfine.
9. Copolymères à base d'oléfine selon les revendications
20 1 ou 2 ou 3 ou 4, caractérisés en ce que la polyoléfine fonctionnalisée l'est par copolymérisation d'un monomère oléfinique et d'au moins un monomère porteur d'une double liaison $-C=C-$ et d'une fonction réactive, en présence ou non de comonomère de type ester acrylique.
- 25 10. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 9, caractérisés en ce que le taux de fonctionnalisation est ajusté par la teneur en comonomère, variant préférentiellement de 3 à 50% en poids.
11. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des
30 revendications 1 ou 2 ou 3 ou 4 à 10, caractérisés en

- 39 -

ce que la polyoléfine fonctionnalisée l'est par au moins un monomère approprié muni d'une double liaison $-\overset{!}{C}=\overset{!}{C}-$ et portant l'une au moins des fonctions réactives appartenant au groupe constitué par les 5 fonctions mono, di ou tri-acide (-COOH), anhydride (-CO-O-CO-), mono, di ou tri-hydroxyle (-OH), époxy (-C-C-), amine (-NH₂) primaire ou secondaire, oxazoline ($Q-\overset{!}{C}H=N-\overset{!}{C}H_2-\overset{!}{C}H_2$) ou 10 az-lactone ($R_1R_2C-CO-O-CR_3=N$), monoisocyanate (-NCO).

12. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 11, caractérisés en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est préférentiellement fonctionnalisée époxy au moyen de méthacrylate de glycidyle ou 15 d'acrylate de glycidyle.

13. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 11, caractérisés en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est préférentiellement fonctionnalisée au moyen d'anhydride maléique, anhydride itaconique, 20 anhydride citraconique, anhydride tétrahydrophthalique, seul ou en mélange.

14. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des revendications 1 ou 2 ou 3 ou 4 à 13, caractérisés en ce que le greffon de la polyoléfine fonctionnalisée est un oligomère mono-fonctionnel obtenu à partir d'un 25 monomère polymérisable, ayant les trois critères suivants :

- longueur de chaîne contrôlée ;
- très faible polydispersité ;
- architecture bien définie.

30

- 40 -

15. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 14, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une télomérisation par catalyse redox.
- 5 16. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 14, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une télomérisation radicalaire.
- 10 17. Copolymères à base d'oléfine selon les revendications 15 ou 16, caractérisés en ce que l'oligomère monofonctionnel obtenu par télomérisation a une masse molaire comprise entre 200 g/mole et 10.000 g/mole et un indice de polydispersité compris entre 1,2 et moins de 2, et préférentiellement entre 1,4 et 1,6.
- 15 18. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 14, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation radicalaire contrôlée.
19. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 18, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation du type SFRP.
- 20 20. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 18, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation du type INIFERTER.
21. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 18, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation du type ATRP.
- 25 22. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 18, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation type RAFT.

- 41 -

23. Copolymères à base d'oléfine selon la revendication 18, caractérisés en ce que l'oligomère résulte d'une polymérisation type MADIX.

24. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des

5 revendications 14 à 23, caractérisés en ce que l'oligomère mono-fonctionnel est porteur d'une fonction chimique appartenant au groupe constitué par les fonctions mono, di ou tri-acide (-COOH), anhydride (-CO-O-CO-), mono, di ou tri-hydroxyle (-OH), époxy 10 (-C-C-), amine (-NH₂) primaire ou secondaire,  oxazoline (O-CH=N-CH₂-CH₂) ou az-lactone (R₁R₂C-CO-O-CR₃=N), monoisocyanate (N=C=O), capable de réagir avec la fonction réactive de la polyoléfine 15 fonctionnalisée.

25. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des

revendications 17 à 23, caractérisés en ce que l'oligomère mono-fonctionnel obtenu par polymérisation 20 radicalaire contrôlée a une masse molaire comprise entre 200 g/mole et 100.000 g/mole et un indice de polydispersité compris entre 1,1 et 1,4.

26. Copolymères à base d'oléfine selon l'une au moins des

revendications 13 à 24, caractérisés en ce que l'oligomère mono-fonctionnel est préférentiellement 25 d'origine structurelle acrylique, méthacrylique, vinylique, styrénique, diénique.

27. Synthèse en discontinu des copolymères selon les

revendications 1 ou 2 ou 3 et 4 à 26 caractérisée en ce qu'elle est conduite à l'état fondu dans un dispositif approprié, à une température comprise entre 30 80°C et 300°C, par introduction de la polyoléfine

- 42 -

fonctionnalisée et d'au moins un oligomère mono-fonctionnel et des éventuels divers composants participant au greffage de ladite polyoléfine fonctionnalisée.

5 28. Synthèse en continu des copolymères selon les revendications 1 ou 2 ou 3 et 4 à 26 caractérisée en ce qu'elle est conduite à l'état fondu dans une extrudeuse monovis ou bi-vis corotative, comportant une zone de dégazage, à une température comprise entre 10 80°C et 300°C et un temps de séjour moyen compris entre 60 et 3600 secondes avec un débit matière en kg/h et une vitesse de rotation des vis en tours/minutes adaptés, par introduction de la polyoléfine fonctionnalisée, d'au moins un oligomère mono-fonctionnel et des éventuels autres composants 15 participant au greffage de ladite polyoléfine.

25 29. Synthèse en continu de copolymère à base d'oléfine, rendus affines par greffage à l'égard d'autres matériaux de composition oléfinique ou non oléfinique 20 avec lesquels ils sont mis en contact intime, caractérisée en ce qu'elle est conduite en milieu fondu dans un malaxeur approprié, préférentiellement dans une extrudeuse bi-vis, munie d'une zone de dégazage, selon les étapes comportant :

25 - dans une première zone du malaxeur, la fonctionnalisation par greffage de la polyoléfine, activée préalablement ou non activée, mais en présence d'un activateur radicalaire, par introduction dans la masse fondu de la polyoléfine du monomère fonctionnel à greffer en quantité appropriée pour créer sur la polyoléfine un nombre contrôlé de fonctions réactives ;

- 43 -

- dans une autre zone du malaxeur, le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée par l'introduction dans la masse fondu d'au moins un oligomère monofonctionnel de longueur de chaîne prédéterminée, de faible indice de polydispersité et de structure absolument contrôlée, dont la fonction réactive est compatible avec celles de la polyoléfine fonctionnalisée et en quantité telle que les fonctions réactives de la polyoléfine fonctionnalisée soient greffées ;
5
- la température du réacteur étant comprise entre 80 et 300 °C ;
10
- le temps de séjour des composants étant compris entre 1 et 6 minutes ;
15

les copolymères, à la sortie du malaxeur, se présentant sous la forme de granulés, ou de poudres après broyage, éventuellement cryogénique.
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 7 C08F255/02 C08F290/12 C08F299/00 C08F2/38 C08L23/00
	C08L33/00 C08G81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 955 317 A (BRIDGESTONE CORP) 10 November 1999 (1999-11-10) the whole document ---	1-18, 24-29
X	GB 1 276 673 A (AQUITAINE ORGANICO SA) 7 June 1972 (1972-06-07) claims; examples 4,5 ---	1-18, 24-29
X	MIWA Y ET AL: "LIVING RADICAL GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE TO POLYPROPYLENE WITH 2,2,6,6-TETRAMETHYLPIPERIDINYL-1-OXY" , MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, VOL. 32, NR. 24, PAGE(S) 8234-8236 XP000897116 ISSN: 0024-9297 the whole document ---	1-3,5-8, 14-19 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 May 2002

16/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04145

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online!' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PAN, JIANGQING ET AL: "Photochemical grafting of styrene-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate copolymer onto polypropylene" retrieved from STN Database accession no. 103:23012 XP002173593 abstract & GAOFENZI TONGXUN (1984), (6), 458-61,</p> <p>---</p>	1-18,21
X	<p>MATYASZEWSKI, K; TEODORESCU, M; MILLER, P J; PETERSON, M L: JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A POLYMER CHEMISTRY, 22 June 2000 (2000-06-22), pages 2440-2448, XP002173592 the whole document</p> <p>---</p>	1-18,21
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 103 (C-340), 18 April 1986 (1986-04-18) & JP 60 233131 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK; OTHERS: 01), 19 November 1985 (1985-11-19) cited in the application abstract</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>US 5 342 886 A (GLOTIN MICHEL ET AL) 30 August 1994 (1994-08-30) cited in the application the whole document</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>US 3 390 206 A (THOMPSON MORICE WILLIAM ET AL) 25 June 1968 (1968-06-25) examples claims</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>FR 2 517 682 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 10 June 1983 (1983-06-10) examples</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>CHEN L -F ET AL: "MELT GRAFTING OF GLYCIDYL METHACRYLATE ONTO POLYPROPYLENE AND REACTIVE COMPATIBILIZATION OF RUBBER TOUGHENED POLYPROPYLENE", POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, US, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, VOL. 36, NR. 12, PAGE(S) 1594-1607 XP000637025 ISSN: 0032-3888 page 1595, column 2 -page 1596, column 1</p> <p>-----</p>	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/04145

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0955317	A	10-11-1999	US 6048930 A EP 0955317 A1 JP 11335492 A		11-04-2000 10-11-1999 07-12-1999
GB 1276673	A	07-06-1972	BE 734004 A CA 930491 A1 DE 1928253 A1 FR 1590615 A LU 58784 A1 NL 6908343 A		17-11-1969 17-07-1973 20-08-1970 20-04-1970 28-10-1969 08-12-1969
JP 60233131	A	19-11-1985	NONE		
US 5342886	A	30-08-1994	FR 2629090 A1 AU 630600 B2 AU 3170889 A CA 1332252 A1 CN 1036586 A ,B CN 1121088 A ,B DE 3909273 A1 DK 143189 A EP 0342066 A1 FI 891424 A ,B, IE 72214 B1 JP 1284524 A JP 2577334 B2 KR 9407026 B1 NL 8900661 A NO 173739 C PT 90079 A ZA 8902223 A		29-09-1989 05-11-1992 28-09-1989 04-10-1994 25-10-1989 24-04-1996 05-10-1989 25-09-1989 15-11-1989 25-09-1989 09-04-1997 15-11-1989 29-01-1997 03-08-1994 16-10-1989 26-01-1994 10-11-1989 29-11-1989
US 3390206	A	25-06-1968	GB 1096912 A BE 651509 A DE 1570758 A1 JP 43011224 B1 LU 46677 A1 NL 6409047 A ,B		29-12-1967 08-02-1965 09-07-1970 11-05-1968 03-10-1964 08-02-1965
FR 2517682	A	10-06-1983	FR 2517682 A1 DE 3269258 D1 EP 0081442 A2 JP 58145713 A US 4443584 A		10-06-1983 27-03-1986 15-06-1983 30-08-1983 17-04-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR 01/04145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	CIB 7	C08F255/02	C08F290/12	C08F299/00	C08F2/38	C08L23/00
		C08L33/00	C08G81/02			

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08L C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 955 317 A (BRIDGESTONE CORP) 10 novembre 1999 (1999-11-10) le document en entier ---	1-18, 24-29
X	GB 1 276 673 A (AQUITAINNE ORGANICO SA) 7 juin 1972 (1972-06-07) revendications; exemples 4,5 ---	1-18, 24-29
X	MIWA Y ET AL: "LIVING RADICAL GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE TO POLYPROPYLENE WITH 2,2,6,6-TETRAMETHYLPIPERIDINYL-1-OXY" , MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, VOL. 32, NR. 24, PAGE(S) 8234-8236 XP000897116 ISSN: 0024-9297 le document en entier ---	1-3,5-8, 14-19

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche Internationale

16/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/04145

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;</p> <p>PAN, JIANGQING ET AL: "Photochemical grafting of styrene-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate copolymer onto polypropylene" retrieved from STN</p> <p>Database accession no. 103:23012</p> <p>XP002173593</p> <p>abrégé</p> <p>& GAOFENZI TONGXUN (1984), (6), 458-61,</p> <p>---</p>	1-18, 21
X	<p>MATYASZEWSKI, K; TEODORESCU, M; MILLER, P J; PETERSON, M L: JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A POLYMER CHEMISTRY, 22 juin 2000 (2000-06-22), pages 2440-2448, XP002173592</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p>	1-18, 21
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN</p> <p>vol. 010, no. 103 (C-340),</p> <p>18 avril 1986 (1986-04-18)</p> <p>& JP 60 233131 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK; OTHERS: 01),</p> <p>19 novembre 1985 (1985-11-19)</p> <p>cité dans la demande</p> <p>abrégé</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>US 5 342 886 A (GLOTIN MICHEL ET AL)</p> <p>30 août 1994 (1994-08-30)</p> <p>cité dans la demande</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>US 3 390 206 A (THOMPSON MORICE WILLIAM ET AL) 25 juin 1968 (1968-06-25)</p> <p>exemples</p> <p>revendications</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>FR 2 517 682 A (CENTRE NAT RECH SCIENT)</p> <p>10 juin 1983 (1983-06-10)</p> <p>exemples</p> <p>---</p>	1-29
A	<p>CHEN L -F ET AL: "MELT GRAFTING OF GLYCIDYL METHACRYLATE ONTO POLYPROPYLENE AND REACTIVE COMPATIBILIZATION OF RUBBER TOUGHENED POLYPROPYLENE", POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, US, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, VOL. 36, NR. 12, PAGE(S) 1594-1607 XP000637025</p> <p>ISSN: 0032-3888</p> <p>page 1595, colonne 2 -page 1596, colonne 1</p> <p>-----</p>	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/04145

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0955317	A 10-11-1999	US 6048930 A		11-04-2000
		EP 0955317 A1		10-11-1999
		JP 11335492 A		07-12-1999
GB 1276673	A 07-06-1972	BE 734004 A		17-11-1969
		CA 930491 A1		17-07-1973
		DE 1928253 A1		20-08-1970
		FR 1590615 A		20-04-1970
		LU 58784 A1		28-10-1969
		NL 6908343 A		08-12-1969
JP 60233131	A 19-11-1985	AUCUN		
US 5342886	A 30-08-1994	FR 2629090 A1		29-09-1989
		AU 630600 B2		05-11-1992
		AU 3170889 A		28-09-1989
		CA 1332252 A1		04-10-1994
		CN 1036586 A ,B		25-10-1989
		CN 1121088 A ,B		24-04-1996
		DE 3909273 A1		05-10-1989
		DK 143189 A		25-09-1989
		EP 0342066 A1		15-11-1989
		FI 891424 A ,B,		25-09-1989
		IE 72214 B1		09-04-1997
		JP 1284524 A		15-11-1989
		JP 2577334 B2		29-01-1997
		KR 9407026 B1		03-08-1994
		NL 8900661 A		16-10-1989
		NO 173739 C		26-01-1994
		PT 90079 A		10-11-1989
		ZA 8902223 A		29-11-1989
US 3390206	A 25-06-1968	GB 1096912 A		29-12-1967
		BE 651509 A		08-02-1965
		DE 1570758 A1		09-07-1970
		JP 43011224 B1		11-05-1968
		LU 46677 A1		03-10-1964
		NL 6409047 A ,B		08-02-1965
FR 2517682	A 10-06-1983	FR 2517682 A1		10-06-1983
		DE 3269258 D1		27-03-1986
		EP 0081442 A2		15-06-1983
		JP 58145713 A		30-08-1983
		US 4443584 A		17-04-1984